

(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 786 485 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
30.07.1997 Patentblatt 1997/31

(51) Int. Cl.⁶: **C08G 69/18**, C08G 69/20

(21) Anmeldenummer: 97101006.1

(22) Anmeldetag: 23.01.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

(30) Priorität: 25.01.1996 DE 19603303

(71) Anmelder: **EMS-INVENTA AG**
8002 Zürich (CH)

(72) Erfinder:
• **Schmid, Eduard, Dr.**
7402 Bonaduz (CH)

• **Eder, Roman**
70794 Filderstadt (DE)

(74) Vertreter: **Hotz, Klaus, Dipl.-El.-Ing./ETH**
c/o OK pat AG,
Patente Marken Lizenzen,
Hinterbergstrasse 36,
Postfach 5254
6330 Cham (CH)

(54) **Kontinuierliches Verfahren zur aktivierten anionischen Lactampolymerisation**

(57) Es wird ein kontinuierliches Verfahren zur aktivierten anionischen Lactampolymerisation vorgeschlagen bei dem ein Flüssigsystem zur Anwendung kommt, welches zugleich Aktivator und anionischen Katalysator für die Polymerisation von Lactam enthält.

EP 0 786 485 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur aktivierten anionischen Lactampolymerisation, sowie die damit herstellbaren Formkörper.

5 Polyactame oder Polyamide werden gemäss dem relevanten Stand der Technik meistens nach der Methode der sogenannten hydrolytischen Polymerisation aus Lactamen in der Schmelze bei Temperaturen von ca. 200 bis 320°C hergestellt, bei der zur Ringöffnung des Lactams oft eine Druckphase unter Wasserzusatz vorgeschaltet ist. Diese Reaktion verläuft langsam. Das Reaktionsprodukt, bevorzugt ein Granulat, wird in einem Nachfolgeschritt, z.B. im Spritzguss- oder Extrusionsverfahren, zu Gebrauchsgegenständen umgeformt.

10 Auch starke Basen, die zur Bildung von Metall-Lactamat führen, können die Umwandlung von Lactam zum Polyactam bewirken. Die entsprechende Polymerisationsreaktion verläuft langsam und wurde abgelöst durch die aktivierte anionische Lactampolymerisation, bei der die Reaktion stark beschleunigt ist und die Polymerisationstemperatur unter den Polymerschmelzpunkt abgesenkt werden kann. Bei diesem Verfahren werden der Lactamschmelze Katalysator und Aktivator getrennt zugefügt.

15 Üblicherweise liegt dabei der Katalysator als Feststoff, z.B. als Alkali- oder als Erdalkali-Lactamat vor. Auch viele der aktivierenden sogenannten Cokatalysatoren wie z.B. Carbodiimide und verkappte Isocyanate, sind Feststoffe. Der Nachteil der freien Isocyanate, von denen viele flüssig sind, ist ihre hohe Toxizität.

Die anionische Lactampolymerisation und die aktivierte anionische Lactampolymerisation sind z.B. beschrieben im Kunststoffhandbuch Band VI, Polyamide, C.Hanser Verlag, München.

20 Die aktivierte anionische Lactampolymerisation wird im allgemeinen zur Herstellung von sog. Gussteilen oder von grossvolumigem Halbzeug, wie Profilen, bevorzugt nach dem sogenannten 2-Topfverfahren durchgeführt.

Dabei werden volumengleiche, den Katalysator bzw. den Cokatalysator enthaltende Lactamschmelzen hergestellt, zusammengefügt und intensiv vermischt. Dadurch wird die Polymerisation gestartet und die Schmelze kann unmittelbar danach, z.B. im sogenannten Monomerguss-Verfahren, zum Fertigteil verarbeitet werden.

25 Dazu muss möglichst darauf geachtet werden, dass

- die Lactamschmelzen wasser- und sauerstofffrei sind,
 - die Misch- und Verarbeitungsschritte unter Inertgas erfolgen und
 - die aktivierte Schmelze sehr rasch verarbeitet wird,
- 30 da sie nur eine beschränkte Verarbeitungszeit besitzt.

Um die rasche und homogene Verteilung des alkalischen Katalysators, z.B. von Magnesium- oder Natrium-Lactamat, in der Lactamschmelze zu erleichtern, wurden sogenannte Flüssigkatalysatorsysteme entwickelt.

35 In der **DE-22 30 732 C3** wird dabei auf die Schwierigkeiten eingegangen, welche die Zugabe von Katalysator in fester Form, z.B. von Metall-Lactamat, zur aktivatorhaltigen Lactamschmelze verursacht. Sind Lösung und gleichmässiges Verteilen nicht gewährleistet, entsteht ein inhomogenes Polymer mit unakzeptabel ungleichmässigen Eigenschaften.

In **DE-A-14 95 132** wird zur Problemlösung eine bei 90°C flüssige Lösung von Alkali-Lactamat in Lactam vorgeschlagen, die zusätzlich 0,3 bis 5,0 Gew.% eines schwerflüchtigen Amins enthält.

40 Eine Katalysatorlösung von Metall-Lactamat in einem N-disubstituierten Carbonsäureamid, insbesondere in N-Methylpyrrolidon, ist in der **US-PS 3,575,938** beschrieben. Die verbesserte Zugabe und Verteilung dieser Katalysatorlösung in eine aktivierte Lactamschmelze erlaubt auch die Herstellung mineralgefüllter Produkte.

Nach der Lehre der bereits zitierten **DE 22 30 732 C3** muss die das Verfahren störende Krustenbildung, die Katalysatorlösungen aus Alkali-Lactamat in 2-Pyrrolidon rasch zeigen, durch Zugabe höherer Alkohole verhindert werden.

45 In der **EP 04 38 762 B1** sind Katalysatorlösungen mit hoher Lagerstabilität auch bei tiefen Temperaturen beschrieben, die einen raschen Umsatz ermöglichen und zu Polyamid mit relativ tiefem Restgehalt an Extrakt führen. Sie bestehen aus Lactam, 2-Pyrrolidon, und weiteren Zusätzen, wie speziellen Glykolen, Kohlenwasserstoffen und wahlweise Aminen, die die Eigenschaften des Polymeren beeinflussen.

Im zitierten Stand der Technik müssen jedoch zur Durchführung der aktivierten alkalischen Lactampolymerisation die Lösungen des Aktivators und des Katalysators separat verwendet werden.

Eine bevorzugte Vorgehensweise dabei ist, dass man zunächst eine homogene Lösung des Aktivators und gegebenenfalls weiterer Zusätze in einer wasserfreien Lactamschmelze herstellt und in einem weiteren Verfahrensschritt zur Auslösung der Polymerisationsreaktion den bevorzugt in Lactam gelösten Katalysator zufügt und in der Schmelze homogen verteilt.

55 Dabei werden an die Wasser- und Sauerstoff-Freiheit der Lösungen hohe Anforderungen gestellt: die Mischung im Reaktionsgefäss und die Verarbeitung müssen unter trockenem Inertgas erfolgen.

Da für hinreichend kurze Reaktionszeiten im Verfahren in jedem Fall neben dem Katalysator auch aktivierende Beschleuniger notwendig sind, muss nach genau festgelegten Vorgehensweisen verfahren werden.

So werden in den bekannten Verfahren im allgemeinen volumengleiche Schmelzen, die entweder Katalysator oder

Aktivator gelöst enthalten, hergestellt, vor dem Verarbeitungsschritt vermischt und die Schmelze dadurch aktiviert, das heisst, ein beschleunigter Polymerisationsschritt eingeleitet. Der Nachteil dieser Verfahren ist, dass zwei verschiedene Schmelzen in zwei Gefässen aufbereitet werden müssen, wobei die katalysatorhaltige Schmelze auch in Abwesenheit des Aktivators nur eine beschränkte Verwendungszeit besitzt. Nach dem Zusammengeben bleibt nur noch eine beschränkte offene Zeit für die Verarbeitung, in der die Schmelze hinreichend niederviskos ist, so dass keine Zwischenlagerung der aktivierten Schmelze mehr möglich ist und die Formgebung, zum Beispiel im Giessprozess, unmittelbar zu erfolgen hat.

In anderen Verfahren ist je ein Gefäss mit einer den Katalysator beziehungsweise Aktivator enthaltenden Schmelze zu leeren, diese in einem Mischschritt kontinuierlich zu vermischen und die so aktivierte Schmelze anschliessend direkt zu verarbeiten.

Auch hierbei bleibt die Problematik der eingeschränkten Lagerfähigkeit der Schmelzen unverändert bestehen.

In weiteren Verfahren nach dem Stand der Technik, z.B. nach US 3,575,938, werden der Aktivator und wahlweise trockene Zusätze, wie z.B. Fasern, in die Lactamschmelze eingemischt und in einem Folgeschritt eine Katalysatorlösung zugefügt und durch intensives Mischen homogen verteilt. Diese Art des Zufügens und Verteilens wird erleichtert, wenn mit einer Katalysatorlösung gearbeitet werden kann. Das Verfahren bleibt aber weiterhin mehrstufig.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik durch ein kontinuierliches Verfahren unter Verwendung eines geeigneten Katalysator-System zu überwinden und die anionische Lactampolymerisation dadurch zu vereinfachen und technisch leichter nutzbar zu machen.

Diese Aufgabe wird durch das kontinuierliche Verfahren zur aktivierten anionischen Lactampolymerisation mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1 und die so hergestellten Polylactame gemäss Anspruch 14 gelöst.

Sie wird insbesondere gelöst, durch ein Verfahren, das unter Verwendung eines lagerstabilen, bei Raumtemperatur flüssigen Systems, welches zugleich Aktivator und Katalysator für die anionische Lactampolymerisation enthält, kontinuierlich durchgeführt werden kann, die Verwendung getrennter Lösungen von Aktivator resp. Katalysator unnötig macht und dadurch der aktivierten alkalischen Lactampolymerisation eine wesentliche Erweiterung in den Anwendungen, den Rezepturen und in den formgebenden Verfahrensschritten sichert.

Besonders vorteilhaft ist dabei dass neben dem Aktivator/Katalysator-Flüssigsystem nur das Lactam beziehungsweise seine reine, lagerstabile Schmelze bereitgestellt werden muss, die unmittelbar vor der Formgebung durch die kontinuierliche Zugabe nur dieses einen Flüssigsystems sowohl katalysiert, als auch aktiviert wird.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird für alle Lactame, bevorzugt für Caprolactam und Önantholactam und besonders für Laurinlactam eingesetzt.

Bei mechanischer Energieeinleitung verteilt sich das flüssige System rasch und gleichmässig in der Lactamschmelze und löst die Polymerisation homogen und schnell aus.

Dies bedeutet insbesondere für Laurinlactam, das wegen seines hohen Schmelzpunktes von knapp 160°C als Schmelze im Bereich von mindestens 160°C gelagert werden muss und bei Anwesenheit von Katalysator bei dieser Temperatur in seiner Lagerfähigkeit stark eingeschränkt ist, einen wesentlichen Vorteil.

Für das erfindungsgemässe Verfahren genügt somit ein einziger Vorratsbehälter für das geschmolzene reine Lactam, welches, frei von Katalysator oder Aktivator, unter Inertgas gut lagerfähig ist.

Das erfindungsgemässe kontinuierliche Verfahren eignet sich durch die Verwendung des Flüssigsystem hervorragend, ebenfalls für die kontinuierliche Formgebung der polymerisierten Schmelze der Polylactame, besonders von Polycaprolactam und Polyönantholactam und insbesondere von Polylaurinlactam und ihrer Gemische, die wegen der hohen Polymerisationsgeschwindigkeit des Verfahrens möglich wird.

Das im erfindungsgemässen Verfahren einer wasserfreien Lactamschmelze zuzusetzende Flüssigsystem besteht in wesentlichen aus

a) 20 bis 80 Gew. Teilen

a1) mindestens einer N-substituierten Carbonsäureamidverbindung und/oder

a2) mindestens einer N,N'-disubstituierten Harnstoff-Verbindung, die beide auch einen durch ihre Substituenten gebildeten heterocyclischen Ring enthalten können, als Basiskomponente und Lösungsmittel,

b) 5 bis 30 Gew. Teilen mindestens eines Alkali- oder Erdalkali-Lactamats als Katalysator,

c) 5 bis 30 Gew. Teilen mindestens einer die anionische Lactampolymerisation aktivierenden Verbindung,

wobei sich a), b) und c) zu 100 Teilen ergänzen und zusätzlich wahlweise aus

d) verarbeitungs- oder anwendungsbedingten Additiven und Zusätzen, die die Polymerisation nicht beeinträchtigen oder aber im gewünschten, voraussehbaren Mass beeinflussen und mit den Komponenten a), b) und c) verträglich sind.

N,N'-disubstituierte Harnstoff-Verbindungen A2) sind beispielsweise unter CAS 80-73-9 und CAS 7226-23-5 registriert und in der BASF-Firmenschrift „BASF-Zwischenprodukte, 1993“ beschrieben.

N-substituierte Carbonsäureamid-Verbindungen A1) und Alkali- und Erdalkali-Lactamate b) sind in der **US-PS 3,575,938** beschrieben.

Bevorzugte aktivierende Verbindungen c) sind verkappte, besonders mit Lactam verkappte Isocyanate, Carbodiimide, acylierte Lactame, sowie Oxazoline und Oxazolin-Derivate, insbesondere Fettalkyloxazoline und deren Umsetzungsprodukte mit Isocyanaten. Solche Produkte sind z.B. beschrieben in *Farben und Lacke*, 1993 / 11, S.911 - 915.

Im erfindungsgemässen Verfahren wird einem Vorratsbehälter kontinuierlich reines, wasserfreies Lactam unaufgeschmolzen oder als Schmelze entnommen und einer kontinuierlich arbeitenden Förder- und Schmelzemisch-Vorrichtung mit mehreren Behandlungszonen, bevorzugt einem Doppelwellenextruder mit gleichlaufenden Schnecken, zugeführt.

Somit wird entweder die Schmelze des Lactams kontinuierlich gemischt und gefördert oder dieses zunächst kontinuierlich aufgeschmolzen, gemischt und gefördert. Dabei wird vorteilhaft mit intensiver Durchmischung der Schmelze das Flüssigsystem in einem konstanten Anteil zwischen 0,5 und 15 Gew.-Teilen zu 100 Teilen Lactam zugeführt.

Durch Anhebung der Temperatur in den nachfolgenden Behandlungszonen, bevorzugt auf 200 bis 320°C, insbesondere auf 240 bis 290°C wird die Polymerisation so stark beschleunigt, dass sie innerhalb von z.B. 100 bis 200 Sekunden abläuft.

In einer bevorzugten Ausführungsform durchläuft das Polymerisationsverfahren einen Entgasungsschritt, in dem flüchtige Komponenten aus der Schmelze, flüchtige Reaktionsnebenprodukte und unumgesetztes Lactam unter Atmosphärendruck oder wahlweise unter vermindertem Druck oder unter Vakuum entfernt werden können.

In einem letzten Verfahrensschritt tritt die polymensierte Schmelze aus der Vorrichtung, bevorzugt aus einem Extruder, durch eine Ein- oder Mehrlochdüse aus, wonach die entstehenden Polymerstränge mindestens unter ihren Schmelzpunkt abgekühlt und als Monofil abgezogen und nach Zerkleinern, z.B. zu bevorzugt zylinderförmigem Granulat, der späteren Weiterverarbeitung beispielsweise durch Spritzguss oder Extrusion zugeführt werden können.

In einer wesentlichen Verfahrensvariante wird die polymerisierte Schmelze direkt durch ein formgebendes Werkzeug ausgetragen und insbesondere als Monofil, Rohr oder Profil nach bekannten Verfahren aus dem Stand der Technik abgezogen und der Direktverwendung zugeführt.

In einer weiteren Verfahrensvariante werden der frisch aktivierten Schmelze, die zunächst noch hinreichend niederviskos und dünnflüssig ist, zusätzlich verarbeitungs- und/oder verwendungsbedingte Additive zugesetzt, Selbstverständlich können diese, bereits dem zuzuführenden Lactam oder auch in jedem späteren Verfahrensschritt direkt oder als Masterbatch in den Schmelzestrom eingemischt werden.

Als Additive und Zusätze d) werden bevorzugt eingesetzt: aus dem Stand der Technik bekannte Verarbeitungshilfsmittel, Weichmacher, Licht- und Hitzestabilisatoren, Antioxidantien, spezielle Antiflammverbindungen, optische Aufheller, Pigmente, Farbstoffe, Tracer und Duftstoffe.

Im erfindungsgemässen Verfahren wird ein aktivierter katalysatorhaltiger Schmelzestrom erzeugt, der durch Anpassung der Anteilmenge des flüssigen Systems, der Temperaturführung und der Verweilzeit im Extruder gezielt mindestens so weit polymerisiert wird, dass er, wahlweise unter Zwischenschalten von Verfahrensschritten zur Zugabe weiterer Komponenten des Systems oder Schmelzeentgasung direkt einem formgebenden Werkzeug zugeführt werden und dort gegebenenfalls auspolymerisiert werden kann.

Die Vorteile des erfindungsgemässen Verfahrens sind:

- die aktivierte anionische Lactampolymerisation ist wirtschaftlich und reproduzierbar ausführbar,
- sie kann kontinuierlich, bevorzugt in einem Doppelwellenextruder durchgeführt werden,
- unter Anwendung eines Flüssigsystems, welches zugleich Aktivator und Katalysator enthält, lassen sich homogene Polylactame in konstanter Qualität herstellen,
- die Umsetzung des Lactams verläuft rasch und homogen und ist nach 100 bis 200 Sekunden weitgehend beendet,
- das Verfahren kann direkt durch kontinuierliche Formgebungsprozesse ergänzt werden,
- das Polymerisationsverfahren erfordert einen deutlich geringeren technischen Aufwand als die hydrolytische Polymerisation,
- die thermische Belastung des Polymeren ist wesentlich kleiner.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann auf vielfältige Weise erweitert und angewendet werden. Um konstante, gute Polymereigenschaften zu erzielen, ist es vorteilhaft, unter Inertgas und Ausschluss von Feuchtigkeit zu arbeiten. Das ist besonders für die Zuführung des Lactams und der Additive und Seitenstromprodukte zu beachten, gilt jedoch auch für Entgasungsdome und die Austragszone.

In vorteilhafter Weise können in geeigneten Doppelwellenextrudern, z.B. den als ZSK-Maschinen bezeichneten Typen der Fa. Werner und Pfleiderer, Stuttgart (D), zusätzliche Verfahrensaufgaben ausgeführt werden.

Als bevorzugte Verfahrensvariante werden beispielsweise anschliessend an den erfindungsgemässen, schnell ablaufenden Polymerisationsprozess Zusätze in die Schmelze eingetragen und darin verteilt oder gegebenenfalls mit der Schmelze zur Reaktion gebracht.

So können z.B. durch geeignete Zuführungen z.B. über einen fördernden und druckaufbauenden, insbesondere zwei-

welligen Seitenextruder Fremdpolymer, das z.B. als Schlagzähmodifikator oder polymerer Weichmacher wirkt, oder aber Antiflammittel. Mineralstoffe, Fasern, wie z.B. Glasfasern, Kohlenstofffasern und Aramid-fasern kontinuierlich in den frisch erzeugten Polymerschmelzestrom eingetragen werden.

Weitere Additive und Zusätze mit spezieller Funktion, z.B. mit stabilisierender Wirkung sind ausgewählt aus der Gruppe Alkohole, Phenole, insbesondere sterisch gehinderte Phenole, aliphatische und aromatische Amine, Silane, Markierungsmittel, Komplexbildner, Antistatika, Carbonsäureamide und Carbonsäureester und Tenside. Sie können als Komponenten des Flüssigsystems. zusammen mit Weichmacher oder aber separat dem Schmelzestrom oder aber dem Lactamausgangsprodukt zugefügt werden.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsvariante ist als weiterer Verfahrensschritt eine thermische Nachbehandlung des Polylactams, z.B. knapp unterhalb dessen Schmelzpunkt und vorteilhaft unter trockenem Inertgas oder in einer inerten Flüssigkeit vorgesehen. Nach dem Stand der Technik ist es dadurch möglich, die End Eigenschaften der Polymeren zu verbessern, insbesondere den Restlactamanteil zu reduzieren. Für PA6 werden dafür Temperaturen von maximal 220°C und für PA12 von maximal 170°C angewendet.

In weiteren Varianten wird das Verfahren ausschliesslich zur Polymerisation und gegebenenfalls zur Modifikation mit Weichmachern, welche die Polymerisation nicht beeinträchtigen, in sog Einwellen-Extrudern durchgeführt. Dazu werden bevorzugt sogenannte Mehrzonenschnecken mit geeigneter Ausgestaltung der Zonen oder sogenannte Barriere-schnecken, z.B. der Firma Maillefer, Ecublens (CH), eingesetzt.

Bei der Verwendung von Einwellen-Extrudern werden zur Dosierung und Zwangsförderung der Lactamschmelze vorteilhaft Pumpen, bevorzugt Zahnradpumpen, mitverwendet.

Die kontinuierliche Zudosierung des Flüssigsystems, wahlweise zusammen mit dem Weichmacher und weiteren Additiven erfolgt dann bevorzugt kurz vor Eintritt in den Extruder.

Die Erfindung beinhaltet auch Polylactam-Formkörper, die nach diesem Verfahren herstellbar sind.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird nachfolgend beispielhaft erläutert. Der Umfang der Erfindung ist dadurch jedoch in keiner Weise eingeschränkt.

Beispiele

Zur Herstellung des Flüssigsystems ist das Arbeiten unter Schutzgas-Atmosphäre zwingend notwendig. In einem Gefäss mit Innentemperaturmessung wird die Komponente a) vorgelegt und auf 60 bis maximal 80°C erwärmt.

Danach wird unter Rühren die Komponente c) eingetragen und homogen gemischt. Nach Entstehen einer klaren Lösung werden unter Kontrolle der Temperatur, welche 90°C nicht überschreiten darf, die Komponente b) und gegebenenfalls anschliessend die Additive d) zugegeben.

Die resultierenden Lösungen sind bei Raumtemperatur flüssig und lagerstabil. Sie verkrusten verschlacken auch an trockener Luft nicht.

Tabelle 1

Flüssige Systeme Beispiele 1 bis 3 Komponenten											
No	a	Teile	b	Teile	c	Teile	d	Teile	e	Teile	Bemerkungen
1	DMPU	50	NaCL	20	CD	20	--	--	--	--	gelblich, bis 0°C flüssig
2	DPMU	50	NaCL	58	Bis-Ox	58	--	--	--	--	gelblich, bis 0°C flüssig
3	NMP CL	50 12,5	NaCL	12,5	CL-MDI	12,5	--	--	--	--	gelblich, bis 0°C flüssig
DMPU: N,N'-Dimethylpropylenharnstoff, BASF, Ludwigshafen (D) NaCL: Natrium-Caprolactamat, Pacast AG, Sargans (Schweiz) Bis-Ox: Ricinylbisoxazolin, Loxamid 8523 (R), Henkel KG, Düsseldorf (BRD) CL-MDI: caprolactamverkapptes Methylenbisphenylisocyanat, Grilbond IL6 (R), Ems-Chemie AG, Domat/Ems (Schweiz) CD: Bis-(2,6-diisopropylphenyl-)carbodiimid, Stabilisator 7000 (R), Raschig, Ludwigshafen (BRD) NMP: N-Methyl-2-pyrrolidon, CL: Caprolactam											

Beispiele 4-6:

Zur Verwendung der Flüssigsysteme zur Auslösung der aktivierten anionischen Lactampolymerisation wurde wie folgt vorgegangen: In einem Glasgefäß wird unter Stickstoff-Atmosphäre eine Lactamschmelze vorgelegt und bei 170°C unter Rühren das Flüssigsystem eingetragen und dadurch die Polymerisation ausgelöst. Danach wird der Rührer entfernt und die Schmelze bei 170°C während einer Stunde polymerisiert.

Tabelle 2

Lactampolymerisation Beispiele 4 bis 6 Komponenten							
No	Lactam	Teile	System gemäss	Teile	Sekunden t _u	Smp.Polymer	Bemerkungen
4	Laurinlactam	50	Beispiel 1	1	100	172°C	keine Verfärbung
5	Laurinlactam	50	Beispiel 2	1	20	173°C	keine Verfärbung
6	Laurinlactam	50	Beispiel 3	0,5	15	172°C	keine Verfärbung
t _u : Zeit bis zum Unrührbarwerden der Schmelze							

Beispiele 7 bis 21

In der gleichen Weise, wie in den Beispielen 1 bis 3 werden weitere Flüssigsysteme hergestellt, deren Zusammen-

setzung in Tabelle 3 aufgeführt ist.

In Tabelle 4 sind Angaben zur Durchführung und Resultate der aktivierten anionischen Lactampolymerisation der Flüssigsysteme zusammengefasst.

Das Vorgehen ist das gleiche wie in den Versuchen 4 bis 6. Nach dem Unrührbarwerden der Schmelze wurde noch 60 Minuten bei der angegebenen Polymerisationstemperatur weiter polymerisiert, dann wurden die Lösungsviskosität und der Schmelzpunkt des Polymeren gemessen.

Der Rest-Extrakt aller Polymeren lag deutlich unter 1 Gew.%.

Der Vergleich der unterschiedlichen Zeiten t_p zeigt, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit durch die Zusammensetzung des Flüssigsystems beeinflusst und damit die Polymerisation gesteuert werden kann.

Tabelle 3: FLÜSSIGSYSTEME

No	Komponente a)	Teile a)	Komponente b)	Teile b)	Komponente c)	Teile c)	Komponente d) *)	Teile d)
7	NMP CL	50 16.8	Na-CL	16.6	CL-MDI	16.6		
8	NMP	30	Na-CL	30	Bis-Ox	10	Rc-Ox	30
9	NMP	6.6	Na-CL	6.6	PCD	6.6	DOS	80.2
10	NOP	50	Na-CL	25	CD	25		
11	DMI	50	Na-CL	25	CD	25		
12	DMI	60	Na-LL	20	CD	20		
13	DMPU	50	Na-CL	30	CL-MDI	20		
14	DMPU	48	Na-CL	19	CL-MDI	19	PA	14
15	DMPU	30	Na-CL	35	Bis-Ox	35		
16	TBH NMP	30 30	Na-CL	20	CD	20		
17	TEH	55	Na-CL	25	CL-MDI	20		
18	TMH NMP	40 20	Na-CL	20	CL-MDI	20		
19	TMH TBH	30 30	Na-CL	20	Bis-Ox	20		
20	TMH TBH NMP	20 20 20	Na-CL	20	CD	20		
21	DMPU	77	Na-CL (100%)	11.7	DCC	11.3		

)* die Komponente d) umfasst zusätzlich ca. 70 Gew.% der Komponente b) (des Lactam-Anteils)

CL: Caprolactam

LL: Laurinlactam

NMP: N-Methyl-2-pyrrolidon

BASF, Ludwigshafen (D)

NOP: N-Octyl-2-pyrrolidon

PCD: Polycarbodiimid Stabaxol P (R)

Rhein Chemie GmbH, Mannheim (D)

DOS: Dioctylsebacat, Edenol 888 (R),

Henkel KG, Düsseldorf (D)

PA: Phenolisches Antioxidant, Irganox 1135 (R), Ciba-Geigy AG, Basel (CH)

DMPU: N,N'-Dimethylpropylenharnstoff, BASF, Ludwigshafen (D)

DMI: N,N'-Dimethylethylenharnstoff, Siebner Hegner Rohstoffe, Zürich (CH)

TBH: Tetrabutylharnstoff BASF, Ludwigshafen (D)
 TEH: Tetraethylharnstoff Fluka AG, Buchs (CH)
 TMH: Tetramethylharnstoff Fluka AG, Buchs (CH)
 Na-CL: Natrium-Caprolactamat in Caprolactam, ca.30 Gew.% Natriumlactamat-Gehalt, Pacast AG,
 Sargans (CH)
 Na-LL: Natrium -Laurinlactamat in Laurinlactam; ca 30 Gew.% Laurinlactamat-Gehalt
 CD: Bis-(2,6-diisopropylphenyl)carbodiimid, Stabilisator 7000 (R), Raschig AG, Ludwigshafen (D)
 CL-MDI: Caprolactam-verkapptes Methylendiisocyanat, Grilbond IL6 (R), Ems-Chemie AG,
 Domat/Ems (CH)
 Bis-Ox: Ricinyl-bisoxazolin, Loxamid 8523 (R), Henkel KG, Düsseldorf (D)
 Rc-Ox: Ricinyl-oxazolin, Loxamid 8513 (R), Henkel KG, Düsseldorf (D)
 DCC: Dicyclohexylcarbodiimid, Toyo Kasei Kogyo, Osaka, (J)

Tabelle 4

Verwendung der Flüssigsysteme der Beispiele 7 bis 21 zur Lactampolymerisation						
Flüssigsystem	Teile	Lactam	T °C	t _u sec	Smp °C	relative Viskosität
7	6	CL	140	70	211	
8	3	LL	175	10	170	
9	10	LL	175	320	176	
10	3	LL	175	120	172	
11	3	LL	175	80	175	
12	3	LL	175	60	172	
13	3	LL	175	22	172	
14	3	LL	175	90	170	
15	3	LL	175	10	171	
16	3	LL	200	200	173	3.05
17	3	LL	200	10	169	nmb
18	3	LL	200	8	166	nmb
19	3	LL	200	14	166	6.0
20	3	LL	200	200	172	2.9
21	3	LL	200	200	175	2.9
T: Polymerisationstemperatur t _u : Zeit bis zum Unrührbar-Werden der Schmelze Smp °C: DSC-Schmelzpunkt des Polymeren Relative Lösungsviskosität des Polymeren: 0,5%-ig in m-Kresol nmb: sehr hohe Viskosität; in der Praxis nicht messbar						

Beispiel 22

Mit dem Flüssigsystem 21 wurde für einen Umsatz des Lactams von über 99 Gew.% die Abhängigkeit der Zeit Gesamtpolymerisationszeit t_u von der Polymerisationstemperatur T erfasst.

Tabelle 5

Polymerisationstemperatur T [°C]	170	190	210	230	250	270
Gesamtpolym.-Zeit [sec]	3500	1500	900	500	270	170

In weiteren Versuchen wurden Mineralien, Farbpigmente, Entformungsmittel und Stabilisatoren in die Lactam 12-Schmelze eingetragen und diese unter Zusatz von 3 Gew.% des Flüssigsystems aus Beispiel 21 polymerisiert.

So wurden als gut vorgetrocknete, feingemahlene organische Stoffe $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, Kaolin, Mikrotalk und $CaCO_3$ eingesetzt und 20 Minuten bei 220°C polymerisiert.

Dabei resultierten Polymerisate mit relativen Lösungsviskositäten zwischen 2.0 und 2.5.

Bei Verwendung von Antioxydanten wie z.B. Irganox 245, Irgafos 168, Tinuvin 770 von Ciba-Geigy zeigte sich, dass die Konzentration von 0,5 Gew.% solcher Stabilisatoren nicht überschritten werden sollte, sofern sie aktive H-Atome aufweisen, die sterisch nicht hinreichend abgeschirmt sind.

Bei Entschäumen und Formtrennmitteln werden vorteilhaft Mengenanteile von deutlich weniger als 1 Gew.% eingesetzt.

So genügt schon 0.05 Gew.% des Entformungsmittel Brüggolen P-12 der Fa. Brüggemann, Heilbronn (D) für eine einwandfreie Entformung der Formteile.

Kontinuierliche Versuche auf einem Doppelwellenextruder

Die vorangehenden Versuche haben nun gezeigt, dass der Polymerisationsverlauf durch gezielte Änderung der Zusammensetzung des Flüssigsystems und der Temperaturführung wesentlich beeinflusst werden kann.

Beim Lactam 12 kann so die Polymerisation durch Erhöhung der Temperatur wesentlich beschleunigt werden, ohne dass dabei der Restlactamgehalt, wie im Falle von Lactam-6 wohlbekannt, ansteigt.

Um die spezielle Eignung des erfindungsgemässen Verfahrens aufzuzeigen, wurde daher ein kontinuierlich ablaufender Polymerisationsprozess auf einem gleichlaufenden Doppelwellenextruder, einer ZSK30 mit einem l/d-Verhältnis von 32 der Firma Werner und Pfleiderer, Stuttgart, D, durchgeführt. Es wurden dabei die in Tabelle 6 aufgeführten Flüssigsysteme verwendet.

Tabelle 6

No	Komponente a)	Teile a)	Komponente b)	Teile b)	Komponente c)	Teil. c)	Komponente d)	Teile d)
23	DMPU	50	Na-CL	25	CL-MDI	25		
24	DMPU	50	Na-CL	25	Bis-Ox	25		
25	DMPU	50	Na-CL	20	Bis-Ox/CD	15/7.5	E.W.3005	37.5

Die Komponenten a), b) und c) entsprechen dabei wohlbekannten Produkten gemäss Tabelle 3. E.W.3005 bedeutet Edenol W3005 und ist ein Esterweichmacher der Firma Henkel AG, Düsseldorf, D.

Aus Versuch 22, 23, 24 resultieren stabile Flüssigsysteme, welche die Polymerisation von Lactam-12 ausgezeichnet auszulösen vermögen. Komponente d) aus Versuch 24 dient zusätzlich der Weichmachung, und das System ist so aufgebaut, dass es dazu in höherem Anteil zugefügt werden muss.

Bei der kontinuierlichen Extruderpolymerisation wurde das Lactam in der Einzugszone des Extruders aufgeschmolzen und danach das Flüssigsystem in einem definierten Gewichtsanteil kontinuierlich, unter intensivem Mischen der Lactamschmelze zugefügt.

Die Daten dieser Versuche sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7

	Versuch Nr.	26	27	28	29	30	31
Rezeptur	Lactam-12 %	92	95,6	95,6	87	90	92
	Flüssigs. 22 %	8					
	Flüssigs. 23 %		4,4	4,4			
	Flüssigs. 24 %				13	10	8
Verfahrensparameter	Drehzahl UPM	100	100	100	150	150	150
	Durchsatz kg/h	3,8	6,8	6,8	6,7	8,7	10,87
	mittl. Massetemperatur [°C]	300	300	278	258	260	260
Polymer- Eigenschaften	rel. Lösungsviskosität	2,18	2,34	2,60	1,58	1,87	1,98
	SMP [°C]	163	164	158			
	Extrakt % ¹⁾				-	10,2	14,8

¹⁾ Der Extraktgehalt beinhaltet auch den Weichmacher von Versuch 24, des E.W.3005

Es handelt sich hier um einige beispielhafte Versucheinstellungen und Ergebnisse aus der Vielzahl der durchgeführten Versuche. In allen Fällen resultieren homogene, gut granulierbare Extrusionsstränge. Versuche mit getrockneten Mineralien und mit Schnittglas sowie die vielfältigen Variationsmöglichkeiten des Doppelwellenextruders zeigen, dass die zunächst ablaufende Polymerisation des Lactams anschliessend kontinuierlich mit einer Vielzahl von Verfahrensschritten, wie mineral- und glasverstärken, einfärben, stabilisieren, antilamm- und schlagzähaustrüsten und Kombinationen dieser Möglichkeiten ergänzt werden kann.

Granulate aus diesem kontinuierlichen Polymerisationsprozess können wieder aufgeschmolzen und z.B. im Spritzgussverfahren weiterverarbeitet werden. Wegen des kontinuierlichen Ablauf des Prozesses ist es aber auch möglich, den Ausgang des Extruders direkt mit einem fromgebenden Werkzeug zu bestücken und so direkt z.B. glasverstärkte Profile oder auch weichgemachte Rohre herzustellen, die auch thermisch nachbehandelt, aber auch nachverformt werden können.

Patentansprüche

1. Kontinuierliches Verfahren zur aktivierten Lactampolymerisation unter Inertgas mit den Schritten,

- Zuführen von Lactam sowie Katalysator und Aktivator für die anionische Lactampolymerisation, unter wasserfreien Bedingungen zu einer heizbaren kontinuierlich arbeitenden Misch- und Fördereinrichtung,
- Aufheizen des Lactams auf die Verfahrenstemperatur unter kontinuierlichem Mischen der Schmelze und mindestens teilweiser Polymerisation,
- Formgebung in einem Werkzeug oder Austragen der Schmelze als Strang, Kühlung und Granulierung

dadurch gekennzeichnet, dass

die Zuführung von Aktivator und Katalysator in eine wasserfreie Lactamschmelze durch kontinuierliches Zudosieren eines Flüssigsystems erfolgt, in dem Aktivator und Katalysator gemeinsam enthalten sind.

2. Kontinuierliches Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass

Lactam, ausgewählt aus der Gruppe Caprolactam, Önantholactam, Laurinlactam und ihrer Gemische, eingesetzt wird.

3. Kontinuierliches Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet, dass

das Flüssigsystem, das im wesentlichen aus

a) 20 bis 80 Gew. Teilen

a1) mindestens einer N-substituierten Carbonsäureamid-Verbindung und/oder

a2) mindestens einer N,N'-disubstituierten Harnstoff-Verbindung, welche beide auch einen durch ihre Substituenten gebildeten heterocyclischen Ring enthalten können, als Basiskomponente und Lösungsmittel,

b) 5 bis 30 Gew.Teilen mindestens eines Alkali- oder Erdalkali-Lactamats als Katalysator,

c) 5 bis 30 Gew.Teilen mindestens einer, die alkalische Lactampolymerisation aktivierenden Verbindung besteht,

wobei sich a), b) und c) zu 100 Gew.Teilen ergänzen und wahlweise zusätzlich

d) verarbeitungs- oder anwendungsbedingte Additive und Zusätze enthalten sind, eingesetzt wird.

4. Kontinuierliches Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass

0,5 bis 15 Gew. Teile des Flüssigsystems zu 100 Gew. Teilen Lactamschmelze zugemischt werden.

5. Kontinuierliches Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass

der noch niederviskosen Schmelze Additive aus der Gruppe verarbeitungs- und anwendungsbedingte Zusätze nach dem Stand der Technik zugefügt werden.

6. Kontinuierliches Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass

als Misch- und Fördermittel ein Doppelwellenextruder mit gleichlaufenden Schnecken, bzw. ein Cokneter oder ein Einwellenextruder mit vorgeschalteter Förderpumpe, eingesetzt wird.

7. Kontinuierliches Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass

der Schmelzestrom durch Anpassung der Anteilmenge des Flüssigsystems, der Temperaturführung und der Verweilzeit gezielt mindestens teilweise polymerisiert und anschliessend der Formgebung zugeführt wird, wobei wahlweise Zwischenschritte zur Zugabe von Zusätzen und von Additiven und/oder eine Entgasung integriert sind.

8. Kontinuierliches Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Lactamschmelze im Extruder mindestens teilweise polymerisiert und während der Formgebung bzw. in einem Nachfolgeschritt unterhalb des Polylactamsschmelzpunktes auspolymerisiert wird.

9. Kontinuierliches Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Temperatur der Schmelze über den Schmelzpunkt des Polymeren im Bereich von 200 bis 320°C angehoben wird.

10. Kontinuierliches Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass

das Entgasen unter Atmosphärendruck oder vermindertem Druck erfolgt.

11. Kontinuierliches Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Formgebung zu Monofilen, Rohren, Platten oder Profilen erfolgt.

12. Kontinuierliches Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass

die thermische Nachbehandlung, bevorzugt in Inertgas-Atmosphäre bei einer Temperatur unter dem Schmelzpunkt des Polylactams erfolgt.

13. Kontinuierliches Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Nachbehandlung eine Flüssigextraktion ist.

14. Polyamid-Formkörper herstellbar nach dem kontinuierlichen Verfahren gemäss mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13.

5

10

15

20

25

30

35

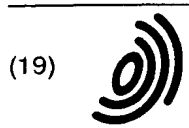
40

45

50

55





Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 786 485 A3**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(88) Veröffentlichungstag A3:
29.07.1998 Patentblatt 1998/31

(51) Int. Cl.⁶: **C08G 69/18, C08G 69/20**

(43) Veröffentlichungstag A2:
30.07.1997 Patentblatt 1997/31

(21) Anmeldenummer: **97101006.1**

(22) Anmeldetag: **23.01.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

(30) Priorität: **25.01.1996 DE 19603303**

(71) Anmelder: **EMS-INVENTA AG**
8002 Zürich (CH)

(72) Erfinder:
• **Schmid, Eduard, Dr.**
7402 Bonaduz (CH)

• **Eder, Roman**
70794 Filderstadt (DE)

(74) Vertreter:
Hotz, Klaus, Dipl.-El.-Ing./ETH
c/o OK pat AG,
Patente Marken Lizenzen,
Hinterbergstrasse 36,
Postfach 5254
6330 Cham (CH)

(54) **Kontinuierliches Verfahren zur aktivierten anionischen Lactampolymerisation**

(57) Es wird ein kontinuierliches Verfahren zur aktivierten anionischen Lactampolymerisation vorgeschlagen bei dem ein Flüssigsystem zur Anwendung kommt, welches zugleich Aktivator und anionischen Katalysator für die Polymerisation von Lactam enthält.

EP 0 786 485 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 10 1006

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DE 14 95 132 A (BASF) 30.Januar 1969 * Seite 4, Absatz 3; Anspruch * * Seite 5, letzter Absatz - Seite 6 * ---	1, 2, 9, 14	C08G69/18 C08G69/20
X	DE 22 30 732 A (BAYER AG) 10.Januar 1974 * Ansprüche; Beispiele * ---	14	
X	US 3 575 938 A (P. TIERNEY) 20.April 1971 * Ansprüche; Beispiele * ---	14	
X	DE 15 20 605 A (THE POLYMER CORP.) 22.Januar 1970 * Seite 3, Zeile 12 - Zeile 28; Ansprüche; Beispiele * ---	1, 2, 9, 14	
X	DE 14 95 848 A (BAYER AG) 8.Mai 1969 * Ansprüche; Beispiele * ---	1, 2, 9, 14	
D, A	EP 0 438 762 A (BASF AG) 31.Juli 1991 * Anspruch 1 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C08G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 8. Juni 1998	Prüfer Boeker, R
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur	

EPO FORM 1503 03 82 (P4C03)